

⑱特許公報(B2) 平3-26101

⑲Int.Cl.⁵B 01 J 27/19
C 07 C 57/055
// C 07 B 61/00

識別記号

Z
B
300

府内整理番号

6750-4G
7457-4H

⑳㉑公告 平成3年(1991)4月9日

発明の数 1 (全6頁)

㉒発明の名称 酸化触媒の製造法

㉓特 願 昭60-122061

㉔出 願 昭60(1985)6月5日

㉕公 開 昭61-283352

㉖昭61(1986)12月13日

㉗発明者 石井 一裕 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 ㉘発明者 宇野 哲也 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 ㉙発明者 加藤 正明 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 ㉚発明者 小林 雅夫 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 ㉛出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 審査官 山岸 勝喜

㉜参考文献 特開 昭48-15783 (JP, A) 特開 昭51-13713 (JP, A)
 特開 昭56-91846 (JP, A) 米国特許4000088 (U.S., A)

1

2

㉟特許請求の範囲

1 リン、モリブデン、アルカリ金属を含む触媒を製造する際に、触媒原料を水に溶解又は懸濁させ、アンモニウム根、硝酸根を全構成成分の混合直後において、モリブデン12原子に対し各々7～15モル、0.1～4.0モル含有するように調製することを特徴とする不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を得るための酸化触媒の製造法。

2 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料の1種又は2種以上が酸化物である酸化触媒の製造法。

3 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料が使用済触媒である酸化触媒の製造法。

4 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料が使用済触媒と構成元素の1種又は2種以上の塩又は／及び酸化物の混合物である酸化触媒の製造法。

発明の詳細な説明

〔産業の利用分野〕

本発明は、不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒の製造法に関する。

さらに詳しくは、不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用

する触媒がその成分として少くともリン、モリブデン、アルカリ金属を含み、触媒を製造する際に触媒原料を水に溶解又は／及び懸濁させ、アンモニウム根及び硝酸根を全構成成分の混合直後にお

5 いてモリブデン12原子に対し、各々7～15モル及び0.1～4.0モル含有するように調製することを特徴とする酸化触媒の調製法に関する。

〔従来の技術と問題点〕

不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和10カルボン酸を製造する際に、リン、モリブデン又はこれらのアルカリ金属塩を主成分とした触媒の提案は数多くされている。例えば本発明者らが特公昭58-29289号、特公昭58-39138号等で提案している如く極めて優秀な成績を示すものである

15 が、一般に上述の成分を含む触媒を調製する際には出発原料を選定することが重要であり、例えばモリブデンであればパラモリブデン酸アンモニウム、リンであればオルトリニン酸を使用するのが一般的である。ここでパラモリブデン酸アンモニウムに代え、三酸化モリブデンを使用する方法も特開昭57-171444号の実施例に記載されているが、モリブドバナドリン酸の調製に極めて長時間を要することや、活性の発現が不安定であるなど工業的に不利益である。

一方触媒は、使用中に活性を失うことが多く、その原因については種々考えられるが、現象としては、反応途中での異常反応による突然の失活、長期連続運転中の触媒構造の変化による緩慢な失活などがある。また使用前に行う触媒の熱処理温度が高すぎても失活することがある。このような失活触媒から有効成分を化学的な方法で分離精製して再利用することが提案されているが工業的には不経済である。一方失活触媒をそのままアンモニア等を付加することで再生することが試みられているがその再生率は未だ充分とは言えない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはリンモリブデンアルカリ系酸化触媒の製造法について鋭意検討した結果、水中に触媒原料又は失活触媒又はそれらの混合物を溶解又は／及び懸濁させ、モリブデン12原子に対しアンモニウム根及び硝酸根を全構成成分の混合直後において各々7～15モル、0.1～4.0モルさらに好ましくは各々8～12モル、0.4～2.0モル含有するよう調製し処理することにより不飽和アルデヒドから不飽和カルボン酸を得るための高活性で安定性の高い触媒が得られることを見い出し本発明を完成するに至つた。

〔作用〕

本発明の触媒製造法によるとモリブデンの出発原料として、バラモリブデン酸アンモニウムが使用出来るのは勿論のこと、三酸化モリブデン或は失活触媒中のモリブデンと他の金属との複合酸化物を用いても極めて容易に短時間で触媒調製が可能となる。

ここで使用する試薬のアンモニウム根及び硝酸根の効用については明らかではないが、おそらくアンモニウム根は、酸化物の溶解と溶液のpH調製及び熱処理時の細孔形成に、硝酸根は溶液のpH調製、還元された構成成分の一部の酸化及び熱処理時の細孔形成に寄与しているものと考えられる。

また、触媒の調製時に存在させるアンモニウム根及び硝酸根の量は重要であり、上述の範囲外では多すぎても少なすぎても触媒活性の発現は十分に得られない。

本発明者らは特公昭58-53572号において使用済触媒の再生において、過酸化水素水もしくはオゾンで処理する方法を提案したが、触媒調製時のアンモニウム根及び硝酸根の量を上記範囲に調整

することによりこれは必ずしも必要ではない。

本願発明の触媒調製法は長時間の使用によって活性の低下した触媒を原料とする場合に好適に利用される。

- 5 長期連続運転後に取り出した失活触媒は一部構成成分の揮散が認められることがあり、特にモリブデンにおいてこの傾向が顕著である。このような失活触媒を原料として使用する際に揮散した成分を添加して元の触媒の原子比に調整することで10 元の活性をもつ触媒に再生することが期待されるが単に原子比を調整したり、アンモニア水で処理したのみでは元の活性に戻らない。又他の理由により失活した触媒で分析化学的にその原子比が元の触媒と一致する時でも使用中に粉化するなど口15 口が出ることが普通である。こうした場合以外にも若干の原子比の修正を行う時、構成成分を1種又は2種以上追加する時にも、本願発明の方法によれば失活触媒と所望成分の原料を水中にて混合後アンモニウム根と硝酸根を上述の範囲に調整す20 ることにより期待される性能をもつ触媒が得られる。

本発明の方法で調製する触媒の原子比はモリブデンを12とした時リンは0.5～6、アルカリ金属は合計で0.2～6となる様にすることが好ましく、他の金属成分を加える場合はそれら任意成分金属の合計量で0.01～12の範囲が好ましい。

任意成分として加え得る金属としてはAs、Cd、In、Sn、Tl、Ca、V、U、Ce、W、Ni、Zr、Ba、Fe、Rh、Mn、Re、Ru、Co、Cu、Al、Si、Cr、Ce、Ti、Nb、Ta、Pb、Zn、Sr、Mg、Ga、Pdなどがある。

触媒を調製する方法は特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴なわない限り、従来からよく知られた蒸発乾固法、沈殿法などの方法を用いることができる。

触媒調製に用いられる原料化合物としては各元素の硝酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、リンモリブデン酸およびその塩などを組合させて使用することができ、これら原料中に含まれるアンモニウム根及び硝酸根が本願発明で規定する範囲外となるときは適宜アンモニア水及び／又は硝酸アンモニウム等を添加して前記範囲内に調整する。

また使用する原料中に含まれるアンモニウム根

及び硝酸根が本願発明に規定する範囲内であつても更にアンモニア水及び／又は硝酸アンモニウムを添加することにより、より好ましい範囲にその量を調整して触媒を製造することが更に望ましい。

蒸発乾固等により固化されたものはそのままでは触媒性能を発現せず熱処理が必須であり、300°C～500°C、1～数十時間の条件が適当である。

熱処理された触媒はそのままでも成型あるいは粉末として用いるこたが出来るが、稀釀剤で稀釀して用いることも可能である。また、触媒を適當な担体上で担持して使用することもできる。これらの稀釀剤としては反応に不活性なものであれば特に限定されることではなく、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイト等を用いきることができる。

本発明方法で調製した触媒が適用できる不飽和アルデヒドとしてはアクリロレンもしくはメタクロレンが挙げられる。

気相接触酸化を行うに際して不飽和アルデヒドと酸素の割合は広い範囲で変えることができるが、不飽和アルデヒドと酸素がそれぞれ1～20%、不活性ガスが60～98%の範囲にあることが好ましい。特に本願の触媒は不飽和アルデヒドの濃度を3以上としてメタクリル酸の高生産性を達するのに適している。

通常反応物は、窒素、水蒸気、炭酸ガスなどの不活性ガスで稀釀して反応に供する。特に水蒸気の存在は目的物の不飽和カルボン酸の収率の向上に効果がある。

反応圧は常圧でもよいが若干の減圧もしくは加圧下、例えば0.5～2.0気圧（絶対圧）でも行いうる。

反応温度は240°C～400°Cの範囲で選ぶことができる。

〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明の方法を更に詳しく説明する。以下において部は重量部を表わし、不飽和カルボン酸選択率は反応した不飽和アルデヒドのモル数に対する不飽和カルボン酸のモル数の割合（パーセント）を表わす。

また実施例、比較例での触媒の評価は特記した場合を除き次の条件で行なつた。即ち所定量の触媒を反応器に充填し、メタクロレン5%、酸素

10%、水蒸気30%、窒素55%（いずれも容量%）の混合ガスを所定の温度にて、空間速度2000¹/Hrで通過させた。

実施例 1

5 三酸化モリブデン172.9部を水400部に懸濁させ、28%アンモニア水を60部及び硝酸アンモニウムを8部加えた。これに85%オルトリニン酸11.5部、60%オルトヒ酸7.05部、5酸化バナジウム4.55部、硫酸セシウム9.75部を順次加えた。この10時のアンモニウム根及び硝酸根はMo₁₂原子に対し各々10.9モル及び1.5モルであった。このスラリーを攪拌下に蒸発乾固した。得られた固型物を130°Cで16時間乾燥後、微粉碎し圧縮成型した後空気流通下に400°Cで5時間焼成した。この触媒の金属元素の原子比はP₁Mo₁₂C_{50.5}As_{0.3}V_{0.5}である。

この触媒の反応成績を表1に示すが実施例3に示す従来のバラモリブデン酸アンモニウムを使用した方法による高活性触媒と同等の性能を示すことがわかる。なおこの時のメタクリル酸の空時収率（触媒1ℓ当たり、1時間当たりのメタクリル酸生成量）は2.46ml/ℓ・hrであり非常に高いものであった。

実施例 2

25 実施例1の触媒をメタクロレン濃度4%に減少した原料ガスを用いて同条件で反応した結果は表1に示す如くメタクロレン反応率が67.6%となりメタクロレン濃度5%の時に比し5.3ポイント上昇するがメタクリル酸の空時収率は2.1230 ml/ℓ・hrに低下した。この生産性はかなり高いものであるがメタクロレン原料濃度を下げてその反応率を向上させる方法はメタクリル酸の生産性の点からみると必ずしも有利に方法とならない。

実施例 3

40 実施例1において三酸化モリブデンに代えバラモリブデン酸アンモニウム212部を使用し、アンモニウム水、硝酸アンモニウムを使用しなかつたこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根、硝酸根はそれぞれ10.3モル及び0.5モルである。この触媒の反応成績を表1に示す。

比較例 1

実施例1においてアンモニア水、硝酸アンモニ

ウムを使用しなかつたこと以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は 0 であり硝酸根は Mo₁₂ 原子に対し 0.5 モルであつた。この触媒の反応成績を表 1 に示したが、実施例 1 に比べ大巾に性能が低かつた。

比較例 2

実施例 1 においてアンモニア水を使用しなかつたこと以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製した。触媒調製時のアンモニウム根は 1.0 モル、硝酸根は 1.5 モルであつた。この触媒を用いた反応成績を表 1 に示したが実施例 1 より相当に性能が劣つた。アンモニウム根及び硝酸根の両者が存在していてもその量が適当でないと触媒性能の低下することがわかる。

比較例 3

実施例 1 においてアンモニア水を 200 部使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製した。触媒調製時のアンモニウム根は 33.9 モル、硝酸根は 1.5 モルであつた。この触媒を用いた反応成績を表 1 に示したが実施例 1 より性能が劣つた。アンモニウム根が多すぎると触媒性能の低下することがわかる。

比較例 4

実施例 1 において硝酸アンモニア水を 30 部使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は 13.6 モル、硝酸根は 4.3 モルであつた。この触媒を用いた反応成績を表 1 に示したが実施例 1 より性能が劣つた。硝酸根が多すぎると触媒性能が低下することがわかる。

表 1

	反応温度(°C)	メタクロレイン反応率(%)	メタクリル酸選択率(%)	メタクリル酸の空時収量 ml/l·hr
実施例1	280	62.3	88.4	2.46
	280	67.6	88.0	2.12
	280	63.1	87.2	2.45
比較例1	280	25.5	77.9	0.89
	280	33.5	84.9	1.27
	280	45.3	87.7	1.77
	280	38.6	86.6	1.4×9

実施例 4

実施例 1 で調製した触媒を連続反応中に故意に反応温度を上げ異常反応を起こさせて失活させた。この失活触媒の反応成績を表 2 に示した。

この失活触媒 200 部を水 500 部に溶解分散し、硝酸アンモニウム 10 部、28% アンモニア水 50 部を加え攪拌下に蒸発乾固した。触媒調整時のアンモニウム根及び硝酸根は Mo₁₂ 原子に対しそれぞれ 9.1 モル、1.2 モルであつた。得られた固型物を微粉砕し圧縮成型した後空気流通下に 400°C で 5 時間焼成した。(再生触媒)

この再生触媒の反応成績を表 2 に示したが実施例 1 で示した触媒と同等の性能を示した。

比較例 5

実施例 4 においてアンモニア水を使用しなかつたこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根及び硝酸根は各々 1.2 モルであつた。この触媒の反応成績を表 2 に示した。

比較例 6

実施例 4 において硝酸アンモニウムを使用しなかつたこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は 7.9 モルであるが硝酸根は 0 であつた。この触媒の反応成績を表 2 に示した。

比較例 7

実施例 4 において硝酸アンモニウム及びアンモニウム水を使用しなかつたこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根及び硝酸根は共に 0 であつた。この触媒の反応成績を表 2 に示した。

比較例 8

実施例 4 においてアンモニア水を 200 部使用したこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は 32.9 モル、硝酸根は 1.2 モルであつた。この触媒の反応成績を表 2 に示した。

比較例 9

実施例 4 において硝酸アンモニウムを 40 部使用したこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は 12.7 モル、硝酸根は 4.8 モルであつた。この触媒の反応成績を表 2 に示した。

表 2

	反応温度 (°C)	メタクロ レイン反 応率 (%)	メタク リル酸 選択率 (%)
実施例4(失活触媒)	280	12.3	75.9
〃 4(再生触媒)	280	62.9	88.7
比較例5	280	35.9	85.6
6	280	51.7	85.5
7	280	22.2	88.8
8	280	46.1	87.5
9	280	34.2	86.1

実施例 5

実施例 1 で調製した触媒の熱処理を600°Cで3時間行なつた。この触媒の反応成績を表3に示した。(失活触媒)

この失活触媒を実施例 4 で示した再生方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は9.1モル、硝酸根1.2モルであつた。この再生触媒の反応成績を表3に示した。(再生触媒)

表 3

	反応 温度 (°C)	メタクロ レイン反 応率 (%)	メタク リル酸 選択率 (%)
実施例5(失活触媒)	280	11.3	73.6
〃 5(再生触媒)	280	61.3	89.0

実施例 6

実施例 1 で調製した触媒を150日間連続して反応した。150日間経過後の反応成績は反応温度330°C、メタクロレインの反応率49.3%、メタクリル酸選択率82.4%であり初期の反応成績に比べるとかなり活性が低下している。

この触媒を抜き出し実施例 4 で示した再生方法

表

触 媒 組 成 比

実施例8 $P_{1.5}Mo_{1.2}K_1Cu_{0.3}Mg_1Sb_{0.8}$

で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は9.4モル、硝酸根は1.2モルであつた。この触媒の反応成績は反応温度280°C、メタクロレイン反応率58.8%、メタクリル酸選択率88.1%であり、活性及び選択率共大巾に向上了。

この触媒の組成分析を行なつたところ最初の触媒組成に比しモリブデンが3.1%揮散していたが他の成分は分析誤差範囲内であった。そので失活触媒にバラモリブデン酸アンモニウムを揮亭相当

量加え実施例 4 で示した再生方法で触媒を調製した。この触媒の反応成績は反応温度280°C、メタクロレイン反応率62.6%、メタクリル酸選択率88.2%であり、最初の触媒の成績と殆ど同じ反応成績を示した。

実施例 7

バラモリブデン酸アンモニウム106部を水450部に溶解し、これに85%オルトリントン酸5.8部、60%オルトヒ酸3.53部、5酸化バナジウム2.28部、硝酸セシウム4.86部を順次加えた。このスラリーに

実施例 4 で示した失活触媒100部及び28%アンモニア水30部、60%硝酸 5 部を加え攪拌下に蒸発乾固した。この時のアンモニウム根は9.9モル、硝酸根は0.7モルであつた。得られた固型物を微粉碎し圧縮成型した後空気流通下に400°Cで5時間焼成した。この触媒の反応成績は反応温度280°C、メタクロレイン反応率63.3%、メタクリル酸選択率87.4%であつた。

実施例 8~10

実施例 2 に準じて表 4 の組成の触媒を調製し(高活性触媒)、連続反応中に故意に反応温度を上げ異常反応を起こさせて失活させた。(失活触媒)この失活触媒を実施例 4 と同様の方法で触媒の再生を行なつた。(再生触媒)これらの触媒の反応成績を表 4 に示す。

反応温 度 (°C)	メタクロ レイン反 応率 (%)	メタクリ ル酸選 択率 (%)
290	60.4	85.2
330	45.5	81.9
290	59.8	86.4

11

12

触媒組成比		反応温度 (°C)	メタクロレイン反応率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
実施例9 $P_2Mo_{12}Rb_1Cs_1V_{0.3}Cr_{0.8}Fe_{0.2}$	高活性触媒	290	56.7	87.4
	失活触媒	330	31.3	85.5
	再生触媒	290	57.9	87.6
実施例10 $P_2Mo_{12}K_{0.8}Ge_{0.5}Sb_{0.2}Rh_{0.01}$	高活性触媒	280	55.2	88.6
	失活触媒	330	40.9	80.2
	再生触媒	280	56.1	86.8

上記の各実施例における高活性触媒及び再生触媒調製時のMo12原子当りのアンモニウム根及び硝酸根の量は下記の通りであつた。

		アンモニウム根	硝酸根
実施例8	高活性触媒	10.3モル	3.6モル
	再生触媒	9.7	1.3

15

		アンモニウム根	硝酸根
実施例9	高活性触媒	10.3	2.6
	再生触媒	10.4	1.4
実施例10	高活性触媒	10.3	0.8
	再生触媒	9.0	1.2